

# 井戸水の塩素消毒によって生成するシアン化物イオン及び塩化シアンについて

相川 建彦, 右島 政子, 田中 良和, 中山 和好

Production of cyanide ion and cyanogen chloride by chlorination of well water

Takehiko AIKAWA, Masako MIGISHIMA, Yoshikazu TANAKA  
Kazuyoshi NAKAYAMA

## I. はじめに

平成15年5月30日付け厚生労働省令第101号<sup>1)</sup>により水道法水質基準が改正され、平成16年4月より施行となった。千葉県でもこれに伴い測定機器の整備等を行い、平成16年9月より検査を実施してきた。改正前の「シアン」の検査法はピリジンピラゾン吸光光度法であったが、新基準になり「シアン」は「シアン化物イオン及び塩化シアン」(以後CN、CNCl)となり、検査法は「イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法」となった<sup>2)</sup>。この原理は、分離カラムでCNとCNClを分離後、4-ピリジカルボン酸-ピラゾン法で発色させ、638nmの吸光度を測定する方法である。改正前の検査においては、CNはほとんど検出されなかったが、改正後はCN及びCNClが検出される例が多々見られた。CN及びCNClは今回の水質基準の改正で消毒副生成物に分類されており、塩素消毒により生成されると考えられる。その

ため、その生成について、井戸水への次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いた添加実験を行い、若干の知見を得たので報告する。

## II. 水質検査におけるCNとCNClの検出状況

飲料水全項目試験を行った40検体について、CNとCNClの検出状況を図-1に示した。CNは0.1~1.0 µg/L未満が6検体(15%)、1.0 µg/L以上が1検体(2.5%)であった。CNClは0.1~1.0 µg/L未満が20検体(50%)、1.0 µg/L以上が1検体(2.5%)であった。東京都が平成15年度に実施した専用水道給水栓水の調査<sup>3)</sup>においては、50検体中5検体から1.0~2.0 µg/LのCN+CNClを検出している。原水中にCNが存在すると、塩素消毒によりCNClが生成するとされている<sup>4)</sup>。これに従えば、CNClが検出された検体中にはもともとCNが存在していたことになるが、CNがこれほどの高率で存在するとは考えにくい。

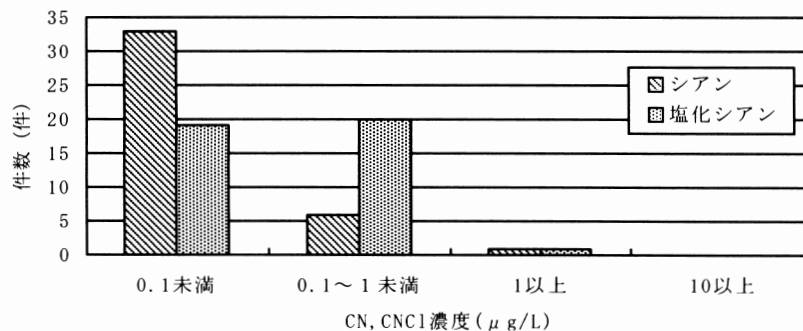


図-1 検出状況 (n=40)

## III. 実験と結果

検査においてCN及びCNClが検出された水道区分の内訳を見ると、専用水道、簡易専用水道及び小規模専用水道等であり、単に原水に塩素を加えただけの水道施設であった。このことから、井戸水を塩素消毒しCN、CNClが生成するかどうかを検討した。

(使用機器及び分析条件)

島津製作所 LC-VPシアン分析システム

カラム: Shim-pack Amino-Na (100mmL×6.0mmI.D.)

移動相: 10mM酒石酸ナトリウム緩衝液 流量0.6mL/min

第1反応液: 1.8mMクロラミンTを含む100mMリン酸緩衝液 流量0.5mL/min

第2反応液: 14.4mM 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾンと48.3mM 4-ピリジカルボン酸ナトリウムを含む混合溶液 流量0.5mL/min

試料注入量: 200 µL

検出器: UV/VIS検出器 (波長638nm)

定量下限値: 0.1 µg/L

次亜塩素酸ナトリウムは関東化学株式会社鹿1級 (別名アンチホルミン, 有効塩素min 5%) を用いた。有効塩素濃度を測定後、適宜希釈して用いた。

千葉県衛生研究所

(2005年1月27日受理)

1. 井戸水への塩素添加実験

実験に用いた塩素消毒されていない井戸水 (No.1~No.14) の水質を表-1に示した。表に示してはいないが、すべての井戸水について、CN及びCNClは検出されなかった。この井戸水を用い、遊離残留塩素が0.5~2.0mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、約2時間後に測定を開始した。

結果を表-2に示す。12検体の井戸水からCNまたはCNClが検出された。No.7とNo.9は10µg/Lを超え、水質基準不適となる濃度であった。

No.9は、CN及びCNClが最も多く、遊離残留塩素濃度、塩素

添加量、過マンガン酸カリウム消費量及びTOC濃度も高い値であった。No.12, No.14は逆にCN及びCNClが多いが、遊離残留塩素濃度、塩素添加量、過マンガン酸カリウム消費量、TOC濃度が少なかった。No.3は過マンガン酸カリウム消費量とTOC濃度が高いが、CN及びCNClの生成は少なかった。

各項目間の相関係数を表-3に示した。CNClと塩素添加量の相関係数が0.909であった。No.7とNo.9を除いてしまうと0.317となった。これらを総合するとCN及びCNClは今回測定した項目と明確な相関を示さなかった。

表-1 実験に用いた井戸水の水質検査結果

No	KMnO <sub>4</sub> (mg/L)	TOC (mg/L)	色度	濁度	NO <sub>2</sub> -N+NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	pH
1	1.8	0.2	0	0	1.56	7.1
2	4.2	1.5	2	0	16.90	6.8
3	5.4	2.0	5	0	6.66	7.1
4	1.5	0.2	1	0	0.00	7.8
5	0.5	0.0	0	0	0.00	7.9
6	0.9		1	0	0.00	7.9
7	2.5	0.7	2	0	0.00	8.1
8	1.3		0	0	0.00	8.0
9	6.1	1.7	11	1.8	0.00	8.3
10	1.3		2	0	0.00	7.8
11	0.5		1	0	0.04	8.0
12	1.1	0.1	0	0	0.93	8.0
13	0.3		0	0	1.51	8.0
14	1.5	0.2	2	0	0.00	8.1

表-2 井戸水に次亜塩素酸ナトリウムを添加した結果

No	CN (µg/L)	CNCl (µg/L)	遊離残留塩素 濃度(mg/L)	添加塩素量 mg(1L当)
1	0.0	0.2	1.1	1.0
2	0.0	0.8	0.9	2.0
3	0.2	0.5	0.9	1.0
4	0.0	0.3	0.8	2.0
5	0.1	0.2	1.1	1.0
6	0.0	0.8	1.2	3.0
7	0.5	11.5	2.0	5.0
8	0.0	0.3	1.3	3.0
9	0.6	18.4	1.5	9.0
10	0.0	0.2	0.4	1.0
11	0.0	0.0	0.6	2.0
12	0.4	1.5	1.1	1.0
13	0.0	0.0	1.1	1.0
14	0.7	6.3	0.8	2.0

表-3 CN及びCNClとの相関係数

項目	CNCl	遊離残留塩素濃度	塩素添加量	KMnO <sub>4</sub> 消費量	TOC濃度	NO <sub>2</sub> -N+NO <sub>3</sub> -N
CN	0.791	0.135	0.510	0.371	0.048	-0.225
CNCl		0.625	0.909	0.570	0.340	-0.190

## 2. 次亜塩素酸ナトリウム濃度とCN及びCNClの生成実験

井戸水1Lあたりに、次亜塩素酸ナトリウムを0.0mg～5.0mgを段階的に添加し、2時間後に遊離残留塩素濃度、CN及びCNClの濃度を測定した。結果を図-2に示した。CNについては、次亜塩素酸ナトリウム0.6mgの添加で初めて検出され、添加量の増加により0.2 $\mu$ g/Lまで増えたが、2mg以上の添加では横ばいから減

少の傾向を示した。CNClは0.4mgの添加で検出され、0.7 $\mu$ g/Lまで増加した。遊離残留塩素が初めて検出される1.8mg添加あたりから減少し、さらに添加量を増やしても横ばい状態か若干の増加傾向であった。CN+CNClを見ると、CNClと同様の変化を示したが、遊離残留塩素が検出される濃度からはほぼ横ばい傾向であった。

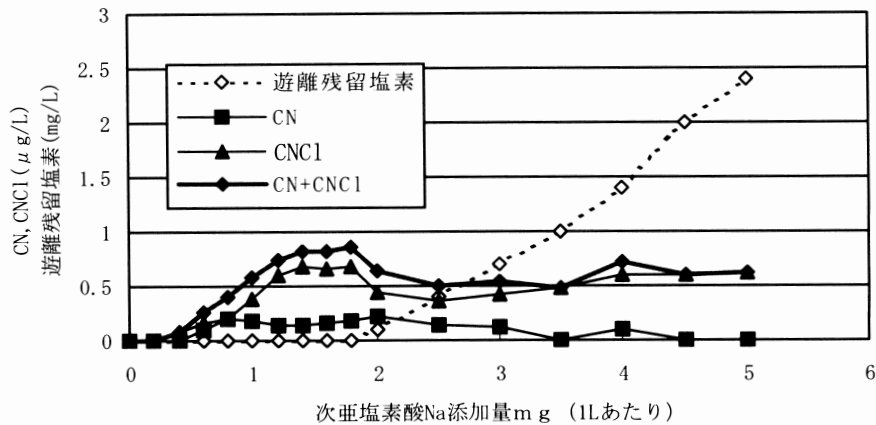


図-2 塩素添加によるCN、CNClの生成

## IV. 考察

- 今回、専用水道、簡易専用水道及び小規模専用水道で検出されたCN及びCNClは原水中に含まれるCNまたはその前駆物質が残留塩素との反応によって生成されたものと考えられる。その主要因は、原水中CNの存在と考えられてきたが、今回井戸水中にCNが存在しなくても塩素消毒をすることにより、CN及びCNClが生成されることが確認され、さらにほとんどの井戸水からCN及びCNClが生成されたことから、CNの汚染の可能性よりも、広く井戸水中に存在すると考えられる前駆物質に由来するものと思われる。
- Ⅲ-2の実験で、次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより遊離残留塩素が検出されない濃度でもCN及びCNClは生成されると考えられた。CN、CNCl、CN+CNCl各成分の生成が結果のように変化したのは、CNがCNClに変化したため<sup>3)</sup>と思われ、遊離残留塩素が検出される以上の次亜塩素酸ナトリウムの添加では、塩素量の増減でCN+CNCl量に大きな差が無いと考えられた。

## 謝辞

本実験を行うにあたり、ご協力いただいた衛生研究所生活環境研究室及び君津健康福祉センター広域検査課の皆様へ深謝いたします。

## V. 参考文献

- 厚生労働大臣「水質基準に関する省令」, 厚生労働省令第101号, 平成15年5月30日。
- 厚生労働大臣「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」, 厚生労働省告示第261号, 平成15年7月22日。
- 鈴木俊也, 五十嵐剛, 稲葉美佐子, 宇佐美美穂子, 安田和男: 地下水を水源とする専用水道の新水道基準項目の調査, 第11回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 平成16年11月18日。
- 厚生科学審議会の経過・資料「水質基準の見直しにおける検討概要」平成15年4月28日答申
- 安藤正典: 水道水中のCNとCNClについて, 第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, 平成15年2月17日。